

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 54 278.3

Anmeldetag: 20. November 2002

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung einer Multimetallocidmasse

IPC: C 01 G 1/02

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 11. September 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
im Auftrag


Stanechus

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Multimetallocidmasse M der
5 allgemeinen Stöchiometrie I



mit

10 M^1 = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Te und Sb;
 M^2 = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Nb, Ti, W, Ta und Ce;
15 M^3 = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Pb, Ni, Co, Bi, Pd, Ag, Pt, Cu, Au, Ga, Zn, Sn, In, Re, Ir, Sm, Sc, Y, Pr, Nd und Tb;

a = 0,01 bis 1,
b = > 0 bis 1,
20 c = > 0 bis 1,
d = ≥ 0 bis 0,5 und
n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt wird,

25 deren Röntgendiffraktogramm Beugungsreflexe h, i und k, deren Scheitelpunkt bei den Beugungswinkeln (2Θ) $22,2 \pm 0,5^\circ$ (h), $27,3 \pm 0,5^\circ$ (i) und $28,2 \pm 0,5^\circ$ (k) liegen, wobei

30 - der Beugungsreflex h innerhalb des Röntgendiffraktogramms der intensitätsstärkste ist, sowie eine Halbwertsbreite von höchstens $0,5^\circ$ aufweist,
35 - die Intensität P_i des Beugungsreflexes i und die Intensität P_k des Beugungsreflexes k die Beziehung $0,65 \leq R \leq 0,85$ erfüllen, in der R das durch die Formel

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

40 definierte Intensitätsverhältnis ist, und

- die Halbwertsbreite des Beugungsreflexes i und des Beugungsreflexes k jeweils $\leq 1^\circ$ beträgt,

2

aber keinen Beugungsreflex mit der Scheitelpunktlage $2\Theta = 50,0 \pm 0,3^\circ$ aufweist,

bei dem man zunächst eine solche Multimetallocidmasse M mit der Maßgabe herstellt, daß im Verlauf der Herstellung dieser Multimetallocidmasse M keine Vorläufermultimetallocidmasse dieser Multimetallocidmasse M mit einer Flüssigkeit aus der Gruppe umfassend die Gruppenmitglieder organische Säuren, anorganische Säuren, Lösungen organischer Säuren, Lösungen anorganischer Säuren und Mischungen von vorgenannten Gruppenmitgliedern gewaschen wird, und das dadurch gekennzeichnet ist, daß die zunächst so hergestellte Multimetallocidmasse M mit einer Flüssigkeit aus der Gruppe umfassend die Gruppenmitglieder organische Säuren, anorganische Säuren, Lösungen anorganischer Säuren, Mischungen von vorgenannten Gruppenmitgliedern gewaschen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit mit der gewaschen wird, eine wässrige Salpetersäurelösung ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Röntgendiffraktogramm der zu waschenden Multimetallocidmasse M neben den Beugungsreflexen h, i und k noch weitere Beugungsreflexe enthält, deren Scheitelpunkte bei den nachfolgenden Beugungswinkeln 2Θ liegen:
 - 9,0 \pm 0,4° (l),
 - 30 6,7 \pm 0,4° (o), und
 - 7,9 \pm 0,4° (p).
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Röntgendiffraktogramm der zu waschenden Multimetallocidmasse M neben den Beugungsreflexen h, i, k, l, o und p noch weitere Beugungsreflexe enthält, deren Scheitelpunkte bei den nachfolgenden Beugungswinkeln 2Θ liegen:
 - 45,2 \pm 0,4° (q),
 - 40 29,2 \pm 0,4° (m), und
 - 35,4 \pm 0,4° (n).
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Röntgendiffraktogramm der zu waschenden Multimetallocidmasse M die Beugungsreflexe h, i, l, m, n, o, p und q in der glei-

chen Intensitätsskala mit den nachfolgenden Intensitäten aufweist:

5 h: 100;
 i: 5 bis 95;
 l: 1 bis 30;
 m: 1 bis 40;
 o: 1 bis 30;
 p: 1 bis 30 und
10 q: 5 bis 60.

15 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die stöchiometrischen Koeffizienten a, b, c und d der zu waschenden Multimetallocidmasse M gleichzeitig im nachfolgenden Raster liegen:

20 a = 0,05 bis 6;
 b = 0,01 bis 1;
 c = 0,01 bis 1; und
 d = 0,00005 bis 0,5.

25 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß $M^1 = Te$.

30 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß M^2 zu wenigstens 50 mol-% seiner Gesamtmenge Nb ist.

35 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß M^3 wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Ni, Co, Pd und Bi ist.

40 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung der zu waschenden Multimetallocidmasse M auf hydrothermalem Weg erfolgt.

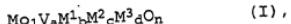
45 11. Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenpartial-oxidation und/oder -ammonoxidation eines gesättigten und/oder ungesättigten Kohlenwasserstoffs, dadurch gekennzeichnet, daß als katalytisch aktive Masse das unmittelbare Verfahrensprodukt eines Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 verwendet wird.

Verfahren zur Herstellung einer Multimetallocidmasse

Beschreibung

5

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Multimetallocidmasse M der allgemeinen Stöchiometrie I



10

mit

M¹ = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Te und Sb;

15

M² = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Nb, Ti, W, Ta und Ce;

15

M³ = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Pb, Ni, Co, Bi, Pd, Ag, Pt, Cu, Au, Ga, Zn, Sn, In, Re, Ir, Sm, Sc, Y, Pr, Nd und Tb;

20

a = 0,01 bis 1,

b = > 0 bis 1,

c = > 0 bis 1,

d = ≥ 0 bis 0,5 und

n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt wird,

25

deren Röntgendiffraktogramm Beugungsreflexe h, i und k, deren Scheitelpunkt bei den Beugungswinkeln (2θ) $22,2 \pm 0,5^\circ$ (h), $27,3 \pm 0,5^\circ$ (i) und $28,2 \pm 0,5^\circ$ (k) liegen, wobei

30

- der Beugungsreflex h innerhalb des Röntgendiffraktogramms der intensitätsstärkste ist, sowie eine Halbwertsbreite von höchstens $0,5^\circ$ aufweist,

35 - die Intensität P_i des Beugungsreflexes i und die Intensität P_k des Beugungsreflexes k die Beziehung $0,65 \leq R \leq 0,85$ erfüllen, in der R das durch die Formel

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

40

definierte Intensitätsverhältnis ist, und

- die Halbwertsbreite des Beugungsreflexes i und des Beugungsreflexes k jeweils $\leq 1^\circ$ beträgt,

45

2

aber keinen Beugungsreflex mit der Scheitelpunktlage $2\Theta = 50,0 \pm 0,3^\circ$ aufweist,

bei dem man zunächst eine solche Multimetallocidmasse M mit der Maßgabe herstellt, daß im Verlauf der Herstellung dieser Multimetallocidmasse M keine Vorläufermultimetallocidmasse dieser Multimetallocidmasse M mit einer Flüssigkeit aus der Gruppe umfassend die Gruppenmitglieder organische Säuren, anorganische Säuren, Lösungen organischer Säuren, Lösungen anorganischer Säuren und Mischungen von vorgenannten Gruppenmitgliedern 10 gewaschen wird. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung von erfindungsgemäß erhältlichen Multimetallocidmassen M als Aktivmasse für Katalysatoren zur heterogen katalysierten Gasphasenpartialoxidation und/oder -ammonoxidation von gesättigten Säuren und ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

15 Multimetallocidmassen M sind bekannt (vgl. z.B. DE-A 10248584, DE-A 10119933 und DE-A 10118814). Sie eignen sich als Katalysatoren für heterogen katalysierte partielle Gasphasen- 20 oxidationen und/oder -ammonoxidationen von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie es z.B. die vorgenannten Schriften beschreiben. Wird als Kohlenwasserstoff Propan und/oder Propen verwendet, können dabei als Zielverbindungen z.B. Acrolein, Acrylsäure und/oder Acrylnitril erzeugt werden. Diese 25 bilden bedeutende Zwischenprodukte, die z.B. zur Herstellung von Polymerisaten Verwendung finden, die z.B. als Klebstoffe eingesetzt werden können.

Die Herstellung von Multimetallocidmassen M erfolgt gemäß den Lehrten der DE-A 10248584, DE-A 10119933 und DE-A 10118814 in systematischer Weise so, daß zunächst eine von einer Multimetalloxidmasse M verschiedene Vorläufermultimetallocidmasse (unter diesem Begriff sollen ganz generell Multimetallocidmassen verstanden werden, die auf dem Herstellweg zu einer Multimetalloxidmasse M vor dieser durchlaufen werden), deren Röntgendiffraktogramm bei der Scheitelpunktlage $2\Theta = 50,0 \pm 0,3^\circ$ einen eine Nebenphase ausweisenden Beugungsreflex aufweist, erzeugt und diese Vorläufermultimetallocidmasse anschließend mit einer Flüssigkeit aus der Gruppe umfassend die Gruppenmitglieder 35 organische Säuren, anorganische Säuren, Lösungen organischer Säuren, Lösungen anorganischer Säuren und Mischungen von vorgenannten Gruppenmitgliedern gewaschen wird. Das saure Waschen von Mo und V enthaltenden Multimetallocidmassen wird in der JP-A 8-57319 auch aus Aktivierungsgründen empfohlen.

In weniger systematischer Weise sind Multimetallocidmassen M auf direktem Weg aber auch dadurch erhältlich, daß man aus Quellen (Ausgangsverbindungen) ihrer elementaren Konstituenten ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges Trockengemisch erzeugt 5 und dieses anschließend durch thermische Behandlung in ein aktives Multimetallocid M überführt, ohne dass eine wie vorstehend beschrieben durchzuführende Waschung involviert ist.

Beispielhaft genannt seien das Beispiel 11 der DE-A 19835247 so-
10 wie Example 6 der EP-A 895809.

Nachteilig an solchen auf direktem Weg erhaltenen Multimetallocidmassen M ist jedoch, daß bei ihrer Verwendung als Katalysatoren für heterogen katalysierte partielle Gasphasen-
15 oxidationen und/oder -ammonoxidationen von gesättigten und/oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen die Selektivität der Bildung der Zielverbindung in der Regel nicht voll zu befriedigen vermag.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein
20 Verfahren zur Verfügung zu stellen, das diesen Nachteil von auf direktem Weg erhaltenen Multimetallocidmassen M weitgehend mindert oder vollständig beseitigt.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Multimetallocid-
25 massen M, bei dem man zunächst eine solche Multimetallocidmasse M mit der Maßgabe herstellt, daß im Verlauf der Herstellung dieser Multimetallocidmasse M keine Vorläufermultimetallocidmasse dieser Multimetallocidmasse M mit einer Flüssigkeit F aus der Gruppe umfassend die Gruppenmitglieder organische Säuren, anorganische 30 Säuren, Lösungen organischer Säuren, Lösungen anorganischer Säuren und Mischungen von vorgenannten Gruppenmitgliedern gewaschen wird, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die zunächst so hergestellte Multimetallocidmasse M mit einer Flüssigkeit F aus der Gruppe umfassend die Gruppenmitglieder 35 organische Säuren, anorganische Säuren, Lösungen organischer Säuren, Lösungen anorganischer Säuren und Mischungen von vorgenannten Gruppenmitgliedern gewaschen wird.

Der Begriff Säure meint in dieser Schrift protische Brönsted-Säuren gemäß H.R. Christen, Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie, Sauerländer Verlag, 1973.

Als erfindungsgemäß geeignete Waschflüssigkeiten F kommen z.B. 45 organische Säuren wie Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Zitronensäure, Weinsäure und/oder deren Lösungen, z.B. deren wäßrige Lösungen, in Betracht. Eine solche wäßrige Lösung kann auch zwei oder mehr der vorgenannten organischen Säuren gelöst enthalten.

Anstelle von Wasser können als Lösungsmittel auch Alkohole (z.B. Methanol und/oder Ethanol) und/oder deren wäßrige Lösungen eingesetzt werden. Anstelle der genannten organischen Säuren können erfundungsgemäß als Waschflüssigkeit F auch anorganische Säuren wie z.B. Salpetersäure verwendet werden. Auch die anorganischen Säuren können in wässriger oder sonstiger, z.B. alkoholischer oder wäßrig-alkoholischer (z.B. methanolischer und/oder ethano-lischer) Lösung eingesetzt werden. Erfundungsgemäß bevorzugt wird als Waschflüssigkeit F eine wäßrige Salpetersäure verwendet.

10 Selbstredend kann als Waschflüssigkeit F auch ein Gemisch aus organischen und anorganischen Säuren eingesetzt werden. Dabei kann dieses Gemisch ebenso wie alle vorstehenden Säuren in Wasser, Alkoholen (z.B. Methanol oder Ethanol) oder deren Gemischen zum Einsatz kommen. In der Regel enthalten die Säurelösungen 5 bis 15 Gew.-%, häufig 5 bis 15 Gew.-% an Säure gelöst. Bei Bedarf kann den genannten sauren Waschflüssigkeiten F zusätzlich Wasserstoffperoxid zugesetzt werden.

20 Die erfundungsgemäße Waschung wird mit Vorteil bei erhöhter Temperatur durchgeführt. In anwendungstechnisch zweckmäßiger Weise wird man die auf direktem Weg erhaltenen Multimetallocid-masse M (bevorzugt in feinteiliger Form) mit der Waschflüssigkeit F versetzen und einige Stunden (in der Regel 1 h bis 10 h) unter Rückfluß rühren. Dabei in typischer Weise angewandte Temperaturen betragen 50 bis 100°C. Nach beendeter Waschung wird der verbliebene Feststoff normalerweise durch Filtration von der Flüssigphase getrennt und nachfolgend, z.B. mit Wasser, vom Waschmittel frei gewaschen. Abschließend wird der gewaschene Feststoff, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur, getrocknet.

30 Erfundungsgemäß bemerkenswert ist, daß die Performance von auf direktem Weg erhaltenen Multimetallocidmassen M durch die erfundungsgemäße Verfahrensweise verbessert werden kann, obwohl sie ausweislich ihres Röntgendiffraktogramms die üblicherweise störende und in den erfundungsgemäß zu verwendenden Waschflüssigkeiten F in der Regel gut lösliche, durch ihren Beugungsreflex bei der Scheitelpunktlage $2\Theta = 50,0 \pm 0,3^\circ$ ausgewiesene, Nebenphase nicht ersichtlich enthalten.

40 Dies ist eventuell darauf zurückzuführen, daß auf direktem Weg erhaltene Multimetallocidmassen M die besagte Nebenphase nur in winzigsten, röntgenographisch kaum nachweisbaren Mengen auf ihrer Oberfläche als Belag enthalten, der durch die erfundungsgemäße Verfahrensweise abgelöst wird.

Alle in dieser Schrift auf ein Röntgendiffraktogramm bezogenen Angaben beziehen sich auf ein unter Anwendung von Cu-K α -Strahlung als Röntgenstrahlung erzeugtes Röntgendiffraktogramm (Siemens-Diffraktometer Theta-Theta D-5000, Röhrenspannung: 40 kV, Röhrenstrom: 40 mA, Aperturblende V20 (variabel), Streustrahlblende V20 (variabel), Sekundärmonochromatorblende (0,1 mm), Detektorblende (0,6 mm), Meßintervall (2Θ): 0,02°, Meßzeit je Schritt: 2,4 s, Detektor: Scintillationszählrohr). Die Definition der Intensität eines Beugungsreflexes im Röntgendiffraktogramm bezieht sich in 10 dieser Schrift auf die in der DE-A 19835247, der DE-A 10122027, sowie die in der DE-A 10051419 und DE-A 10046672 niedergelegte Definition; das gleiche gilt für die Definition der Halbwertsbreite.

15 Erfahrungsgemäß bevorzugt gilt für die Multimetallocidmasse M, sowohl vor als auch nach ihrer erfahrungsgemäßen Waschung, $0,67 \leq R \leq 0,75$ und ganz besonders bevorzugt gilt $R = 0,69$ bis $0,75$ bzw. $R = 0,71$ bis $0,74$, bzw. $R = 0,72$.

20 Neben den Beugungsreflexen h, i und k enthält das Röntgendiffraktogramm von Multimetallocidmassen M, sowohl vor als auch nach ihrer erfahrungsgemäßen Waschung, in der Regel noch weitere Beugungsreflexe, deren Scheitelpunkte bei den nachfolgenden Beugungswinkeln (2Θ) liegen:

25 $9,0 \pm 0,4^\circ$ (l),
 $6,7 \pm 0,4^\circ$ (o) und
 $7,9 \pm 0,4^\circ$ (p).

30 Günstig ist es ferner, wenn das Röntgendiffraktogramm zusätzlich einen Beugungsreflex enthält, dessen Scheitelpunkt beim Beugungswinkel (2Θ) = $45,2 \pm 0,4^\circ$ (q) liegt.

Häufig enthält das Röntgendiffraktogramm von Multimetallocidmassen M, sowohl vor als auch nach ihrer erfahrungsgemäßen Waschung, auch noch die Reflexe $29,2 \pm 0,4^\circ$ (m) und $35,4 \pm 0,4^\circ$ (n) (Scheitelpunktlagen).

35 Ordnet man dem Beugungsreflex h die Intensität 100 zu, ist es erfahrungsgemäß günstig, wenn die Beugungsreflexe i, l, m, n, o, p, q in der gleichen Intensitätsskala, sowohl vor als auch nach ihrer erfahrungsgemäßen Waschung der Multimetallocidmasse M, die nachfolgenden Intensitäten aufweisen:

45 i: 5 bis 95, häufig 5 bis 80, teilweise 10 bis 60;
 l: 1 bis 30;
 m: 1 bis 40;

o: 1 bis 30;
p: 1 bis 30 und
q: 5 bis 60.

5 Enthält das Röntgendiffraktogramm der erfindungsgemäß erhältlichen Multimetallocidmassen M von den vorgenannten zusätzlichen Beugungsreflexen, ist die Halbwertsbreite derselben in der Regel sowohl vor als auch nach der erfindungsgemäßen Waschung $\leq 1^\circ$.

10 Die spezifische Oberfläche von erfindungsgemäß erhältlichen Multimetallocidmassen M beträgt vielfach 1 bis 40 m^2/g , häufig 15 bis 40 bzw. 30 m^2/g (bestimmt nach der BET-Methode, Stickstoff).

15 Erfindungsgemäß bevorzugt beträgt der stöchiometrische Koeffizient a der erfindungsgemäß erhältlichen Multimetallocidmassen M, unabhängig von den Vorzugsbereichen für die anderen stöchiometrischen Koeffizienten der erfindungsgemäß erhältlichen Multimetallocidmassen M, 0,05 bis 0,6, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,6 oder 0,5.

20 Unabhängig von den Vorzugsbereichen für die anderen stöchiometrischen Koeffizienten der erfindungsgemäß erhältlichen Multimetallocidmassen M beträgt der stöchiometrische Koeffizient b bevorzugt 0,01 bis 1, und besonders bevorzugt 0,01 bzw. 0,1 bis 0,5 oder 0,4.

25 Der stöchiometrische Koeffizient c der erfindungsgemäß erhältlichen Multimetallocidmassen M beträgt, unabhängig von den Vorzugsbereichen für die anderen stöchiometrischen Koeffizienten der erfindungsgemäß erhältlichen Multimetallocidmassen M 0,01 bis 1 und besonders bevorzugt 0,01 bzw. 0,1 bis 0,5 oder 0,4. Ein ganz besonders bevorzugter Bereich für den stöchiometrischen Koeffizienten c, der, unabhängig von den Vorzugsbereichen für die anderen stöchiometrischen Koeffizienten der erfindungsgemäß erhältlichen Multimetallocidmassen M, mit allen anderen Vorzugsbereichen in dieser Schrift kombinierbar ist, ist der Bereich 0,05 bis 0,2.

30 Erfindungsgemäß bevorzugt ist der stöchiometrische Koeffizient d der erfindungsgemäß erhältlichen Multimetallocidmassen M, unabhängig von den Vorzugsbereichen für die anderen stöchiometrischen Koeffizienten der erfindungsgemäß erhältlichen Multimetallocidmassen M, > 0 und beträgt vorteilhaft 0,00005 bzw. 0,0001 bis 0,5, besonders bevorzugt 0,00005 bis 0,3, häufig 0,000075 bis 0,2.

35 40 45 und oft 0,001 bis 0,01 bzw. 0,1.

Besonders günstig sind erfundungsgemäß erhältliche Multimetall-oxidmassen M, deren stöchiometrische Koeffizienten a, b, c und d gleichzeitig im nachfolgenden Raster liegen:

5 a = 0,05 bis 0,6;
 b = 0,01 bis 1 (bzw. 0,01 bis 0,5);
 c = 0,01 bis 1 (bzw. 0,01 bis 0,5); und
 d = 0,0001 bis 0,5 (bzw. 0,0005 bis 0,3).

10 Ganz besonders günstig sind erfundungsgemäß erhältliche Multimetallocidmassen M, deren stöchiometrische Koeffizienten a, b, c und d gleichzeitig im nachfolgenden Raster liegen:

15 a = 0,1 bis 0,6;
 b = 0,1 bis 0,5;
 c = 0,1 bis 0,5; und
 d = 0,00075 bis 0,2, bzw. 0,001 bis 0,01, bzw. 0,001 bis 0,1.

M¹ ist bevorzugt Te.

20 Alles vorgenannte gilt vor allem dann, wenn in den erfundungsgemäß erhältlichen Multimetallocidmassen M M² wenigstens zu 50 mol-% seiner Gesamtmenge Nb und ganz besonders bevorzugt dann, wenn M² zu wenigstens 75 mol-% seiner Gesamtmenge, bzw. zu 25 100 mol-% seiner Gesamtmenge Nb ist.

25 Es gilt vor allem aber auch, unabhängig von der Bedeutung von M², dann, wenn M³ wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Ni, Co, Bi, Pd, Ag, Au, Pb und Ga oder wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Ni, Co, Pd und Bi ist.

30 Alles vorgenannte gilt vor allem aber auch dann, wenn M² in den erfundungsgemäß erhältlichen Multimetallocidmassen M wenigstens zu 50 mol-% seiner Gesamtmenge, oder zu wenigstens 75 mol-%, oder zu 100 mol-% Nb und M³ wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Ni, Co, Bi, Pd, Ag, Au, Pb und Ga ist.

35 Alles vorgenannte gilt vor allem aber auch dann, wenn M² in den erfundungsgemäß erhältlichen Multimetallocidmassen M wenigstens zu 50 mol-%, oder zu wenigstens 75 mol-%, oder zu 100 mol-% seiner Gesamtmenge Nb und M³ wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Ni, Co, Pd und Bi ist.

Ganz besonders bevorzugt gelten alle Aussagen hinsichtlich der stöchiometrischen Koeffizienten dann, wenn in den erfundungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M M¹ = Te, M² = Nb und M³ = wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Ni, Co und Pd.

5

Weitere erfundungsgemäß geeignete Stöchiometrien für die erfundungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M sind jene, die im eingangs zitierten Stand der Technik offenbart sind.

10 Erfundungsgemäß zu waschende Multimetalloxidmassen M können unter geeigneten Umständen z.B. nach den in den Schriften

DE-A 19835247, EP-A 529853, EP-A 603836, EP-A 608838,
EP-A 895809, DE-A 19835247, EP-A 962253, EP-A 1080784,
EP-A 1090684, EP-A 1123738, EP-A 1192987, EP-A 1192986,

15 EP-A 1192982, EP-A 1192983 und EP-A 1192988 beschriebenen

Herstellverfahren erhalten werden. Nach diesen Verfahren wird von geeigneten Quellen der elementaren Konstituenten der Multimetall-oxidmasse ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, Trok-
kengemisch erzeugt und dieses bei Temperaturen von 350 bis 700°C
20 bzw. 400 bis 650°C oder 400 bis 600°C thermisch behandelt. Die thermische Behandlung kann prinzipiell sowohl unter oxidierender, reduzierender als auch unter inerter Atmosphäre erfolgen. Als oxidierende Atmosphäre kommt z.B. Luft, mit molekularem Sauer-

stoff angereicherte Luft oder an Sauerstoff entreicherte Luft in
25 Betracht. Vorzugsweise wird die thermische Behandlung jedoch unter inerter Atmosphäre, d.h., z.B. unter molekularem Stickstoff und/oder Edelgas, durchgeführt. Üblicherweise erfolgt die thermische Behandlung bei Normaldruck (1 atm). Selbstverständlich kann die thermische Behandlung auch unter Vakuum oder unter Überdruck
30 erfolgen.

Erfolgt die thermische Behandlung unter gasförmiger Atmosphäre, kann diese sowohl stehen als auch fließen. Vorzugsweise fließt sie. Insgesamt kann die thermische Behandlung bis zu 24 h oder
35 mehr in Anspruch nehmen.

Bevorzugt erfolgt die thermische Behandlung zunächst unter oxi-
dierender (Sauerstoff enthaltender) Atmosphäre (z.B. unter Luft)
40 bei einer Temperatur von 150 bis 400°C bzw. 250 bis 350°C (= Vor-
zersetzungsschritt). Im Anschluß daran wird die thermische Be-
handlung zweckmäßig unter Inertgas bei Temperaturen von 350 bis
700°C bzw. 400 bis 650°C oder 450 bis 600°C fortgesetzt. Selbstre-
45 mend kann die thermische Behandlung auch so erfolgen, daß die in-
nig gemischte Trockenmasse vor ihrer thermischen Behandlung zu-
nächst (gegebenenfalls nach Pulverisierung) tabletiiert (gege-
benenfalls unter Zusatz von 0,5 bis 2 Gew.-% an feinteiligem Gra-

9

phit), dann thermisch behandelt und nachfolgend wieder versplittet wird.

Das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen kann in trockener 5 oder in nasser Form erfolgen.

Erfolgt es in trockener Form, werden die Ausgangsverbindungen zweckmäßigerweise als feinteilige Pulver eingesetzt und nach dem Mischen und gegebenenfalls Verdichten der Calcinierung (thermisches Behandlung) unterworfen.

Vorzugsweise erfolgt das innige Vermischen jedoch in nasser Form. Üblicherweise werden die Ausgangsverbindungen dabei in Form einer wässrigen Lösung (gegebenenfalls unter Mitverwendung komplexbildender Mittel; vgl. z.B. DE-A 10145958) und/oder Suspension mit 15 einander vermischt. Anschließend wird die wässrige Masse getrocknet und nach der Trocknung calciniert. Zweckmäßigerweise handelt es sich bei der wässrigen Masse um eine wässrige Lösung oder um eine wässrige Suspension. Vorzugsweise erfolgt der Trocknungspro-
20 zeß unmittelbar im Anschluß an die Herstellung der wässrigen Mischung (insbesondere im Fall einer wässrigen Lösung; vgl. z.B. JP-A 7-315842) und durch Sprühtröcknung (die Austrittstemperaturen betragen in der Regel 100 bis 150°C; die Sprühtröcknung kann im Gleichstrom oder im Gegenstrom durchgeführt werden), die ein
25 besonders inniges Trockengemisch bedingt, vor allem dann, wenn es sich bei der sprühzutrocknenden wässrigen Masse um eine wässrige Lösung oder Suspension handelt. Es kann aber auch durch Eindampfen im Vakuum, durch Gefriertrocknung, oder durch konventionelles Eindampfen getrocknet werden.

30 Als Quellen für die elementaren Konstituenten kommen im Rahmen der Durchführung der vorstehend beschriebenen Herstellweise alle diejenigen in Betracht, die beim Erhitzen (gegebenenfalls an Luft) Oxide und/oder Hydroxide zu bilden vermögen. Selbstredend können als solche Ausgangsverbindungen auch bereits Oxide und/ 35 oder Hydroxide der elementaren Konstituenten mitverwendet oder ausschließlich verwendet werden. D.h., insbesondere kommen alle in den Schriften des gewürdigten Standes der Technik genannten Ausgangsverbindungen in Betracht.

40 Erfundungsgemäß geeignete Quellen für das Element Mo sind z.B. Molybdänoxide wie Molybdäntrioxid, Molybdate wie Ammoniumhepta-molybdattetrahydrat und Molybdänhalogenide wie Molybdänchlorid.

45 Geeignete, erfundungsgemäß mitzuverwendende Ausgangsverbindungen für das Element V sind z.B. Vanadiumoxysulfathydrat, Vanadylacetat, Vanadate wie Ammoniummetavanadat, Vanadinoxide wie

10

Vanadinpentoxid (V_2O_5), Vanadinhalogenide wie Vanadintetrachlorid ($VC1_4$) und Vanadinoxylhalogenide wie $VOC1_3$. Dabei können als Vana-
dinausgangsverbindungen auch solche mitverwendet werden, die das
Vanadin in der Oxidationsstufe +4 enthalten.

5

Als Quellen für das Element Tellur eignen sich erfundungsgemäß Telluroxide wie Tellurdioxid, metallisches Tellur, Tellurhalogenide wie $TeCl_2$, aber auch Tellursäuren wie Orthothellursäure H_6TeO_6 .

10

Vorteilhafte Antimonausgangsverbindungen sind Antimonhalogenide wie $SbCl_3$, Antimonoxide wie Antimontrioxid (Sb_2O_3), Antimonsäuren wie $H_5Sb(OH)_6$, aber auch Antimonoxid-Salze wie Antimonoxid-sulfat ($(SbO)_2SO_4$).

15

Erfundungsgemäß geeignete Niobquellen sind z. B. Nicboxide wie Niobpentoxid (Nb_2O_5), Nioboxidhalogenide wie $NbOCl_3$, Niobhalogenide wie $NbCl_5$, aber auch komplexe Verbindungen aus Niob und organischen Carbonsäuren und/oder Dicarbonsäuren wie z. B. Oxalate und Alkoholate. Selbstredend kommen als Niobquelle auch die in 20 und Alkoholate. Selbstredend kommen als Niobquelle auch die in der EP-A 895 809 verwendeten Nb enthaltenden Lösungen in Betracht.

20

Bezüglich aller anderen möglichen Elemente (insbesondere des Ni, Pb, Cu, Co, Bi und Pd) kommen als geeignete Ausgangsverbindungen vor allem deren Halogenide, Nitrate, Formate, Oxalate, Acetate, Carbonate und/oder Hydroxide in Betracht. Geeignete Ausgangsverbindungen sind vielfach auch deren Oxoverbindungen wie z. B. Wolframat bzw. die von diesen abgeleiteten Säuren. Häufig werden 30 als Ausgangsverbindungen auch Ammoniumsalze eingesetzt.

30

Ferner kommen als Ausgangsverbindungen auch Polyanionen vom Anderson Typ in Betracht, wie sie z. B. in Polyhedron Vol. 6, No. 2, pp. 213-218, 1987 beschrieben sind. Eine weitere geeignete Literaturquelle für Polyanionen vom Anderson Typ bildet Kinetics and Catalysis, Vol. 40, No. 3, 1999, pp 401 bis 404.

35

Andere als Ausgangsverbindungen geeignete Polyanionen sind z. B. solche vom Dawson oder Keggin Typ. Vorzugsweise werden solche Ausgangsverbindungen verwendet, die sich bei erhöhten Temperaturen entweder im Beisein oder bei Ausschluß von Sauerstoff, gegebenenfalls unter Freisetzung gasförmiger Verbindungen, in ihre Oxide umwandeln.

11

Die wie beschrieben auf direktem Weg erhältlichen Multimetallocidmassen M können dann wie beschrieben durch erfindungsgemäßes Waschen in erfindungsgemäß erhältliche Multimetallocidmassen M überführt werden.

5 Mit erhöhter Häufigkeit gelingt die Herstellung von erfindungsgemäß zu waschenden Multimetallocidmassen M wenn ihre Herstellung auf hydrothermalem Weg erfolgt, wie es z.B. die DE-A 10029338 und die JP-A 2000-143244 beschreiben. Dabei wird ein Gemisch aus

10 Quellen der elementaren Konstituenten der Multimetallocidmasse M einer hydrothermalen Behandlung unterworfen. Der sich dabei neu bildende Feststoff wird abgetrennt und als inniges Trockengemisch wie beschrieben durch thermische Behandlung in eine Multimetallocidmasse M überführt. Die hydrothermale Verfahrensweise ist dem Fachmann vertraut (vgl. Spalte 2, unten, der DE-A 10029338). Im besonderen wird hier darunter die thermische Behandlung eines, vorzugsweise innigen, Gemisches von Quellen der elementaren Konstituenten der gewünschten Multimetallocidmasse M in einem Überdruckgefäß (Autoklav) im Beisein von überatmosphärischen

15 Druck aufweisendem Wasserdampf, üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von > 100°C bis 600°C, verstanden. Der Druchbereich, erstreckt sich dabei in typischer Weise auf bis zu 500 atm, vorzugsweise auf bis zu 250 atm. Selbstverständlich können auch Temperaturen oberhalb von 600°C und Wasserdampfdrücke oberhalb von 25 500 atm angewendet werden, was anwendungstechnisch jedoch wenig zweckmäßig ist. Mit besonderem Vorteil erfolgt die hydrothermale Behandlung unter solchen Bedingungen, unter denen Wasserdampf und flüssiges Wasser koexistieren.

30 Dies ist im Temperaturbereich von > 100°C bis 374,15°C (kritische Temperatur des Wasser) unter Anwendung der entsprechenden Drücke möglich.

Die Mengen an Wasser werden dabei zweckmäßig so bemessen, daß die 35 flüssige Phase die Gesamtmenge der Ausgangsverbindungen in Suspension und/oder Lösung aufzunehmen vermag. Es ist aber auch eine solche Verfahrensweise möglich, bei der das innige Gemisch der Ausgangsverbindungen die mit dem Wasserdampf im Gleichgewicht befindliche flüssige Wassermenge vollständig absorbiert.

40 Vorteilhaft erfolgt die hydrothermale Behandlung bei Temperaturen von > 100 bis 300°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 150 bis 250°C (z.B. 160 bis 200°C). Bezogen auf die Summe aus Wasser und Quellen der elementaren Konstituenten der gewünschten Multi-
45 metallocidmasse M beträgt der Gewichtsanteil der letzteren im Autoklaven in der Regel wenigstens 1 Gew.-%. Üblicherweise liegt der vorgenannte Gewichtsanteil nicht oberhalb von 90 Gew.-%.

12

Typisch sind Gewichtsanteile von 30 bis 60, bzw. von 5 bis 30 Gew.-%, häufig 5 bis 15 Gew.-%.

Während der hydrothermalen Behandlung kann sowohl gerührt als 5 auch nicht gerührt werden. Die hydrothermale Behandlung selbst nimmt in der Regel eine Zeitdauer von wenigen Stunden bis zu einigen Tagen in Anspruch. Typisch ist ein Zeitraum von 48 h.

Anwendungstechnisch zweckmäßig ist der für die hydrothermale Behandlung zu verwendende Autoklav innenseitig mit Teflon beschichtet. Vorab der hydrothermalen Behandlung kann der Autoklav, gegebenenfalls einschließlich des enthaltenen wässrigen Gemisches, evakuiert werden. Anschließend kann vor der Temperaturerhöhung mit Inertgas (N_2 , Edelgas) gefüllt werden. Beide Maßnahmen können 15 auch unterlassen werden. Selbstredend kann das wässrige Gemisch zur Inertisierung vorab einer hydrothermalen Behandlung zusätzlich mit Inertgas gespült werden. Die vorgenannten Inertgase können anwendungstechnisch zweckmäßig auch dazu benutzt werden, bereits vorab der hydrothermalen Behandlung im Autoklaven überat- 20 mosphärischen Druck einzustellen.

Die zur Erzeugung der erfundungsgemäß zu waschenden Multimetall-oxidmasse M erforderliche thermische Behandlung des sich im Verlauf der hydrothermalen Behandlung neu gebildeten und nach 25 Beendigung der hydrothermalen Behandlung (nach Beendigung der hydrothermalen Behandlung kann der Autoklav entweder auf Raumtemperatur abgeschreckt oder langsam, d.h., über einen längeren Zeitraum (z.B. durch sich selbst überlassen) auf Raumtemperatur gebracht werden) abgetrennten Feststoffs (innigen Gemischs) wird (wie im Fall der konventionellen Herstellung bereits be- 30 schrieben) zweckmäßigerweise bei einer Temperatur von 350 bis 700°C, häufig bei einer Temperatur von 400 bis 650°C, bzw. 400 bis 600°C durchgeführt. Sie kann sowohl unter oxidierender, reduzierender als auch unter inerter Atmosphäre erfolgen. Als 35 oxidierende Atmosphäre kommt z.B. Luft, mit molekularem Sauerstoff angereicherte Luft oder an Sauerstoff entreicherte Luft in Betracht. Vorzugsweise wird die thermische Behandlung unter inerter Atmosphäre, d.h., z.B. unter molekularem Stickstoff und/oder Edelgas, durchgeführt. Selbstverständlich kann die thermische 40 Behandlung auch unter Vakuum erfolgen.

Die Herstellung von erfundungsgemäß zu behandelnden Multimetall-oxidmassen M kann aber auch dadurch erfolgen, dass man zunächst eine Multimetalloxidmasse M' erzeugt, die sich von einer Multi- 45 metalloxidmasse M nur dadurch unterscheidet, dass $d = 0$ ist.

13

Eine solche, bevorzugt feinteilige, Multimetallocidmasse M' kann dann mit Lösungen (z.B. wässrigen) von Elementen M³ getränkt (z.B. durch Besprühen), nachfolgend getrocknet (bevorzugt bei Temperaturen ≤ 100°C) und anschließend, wie bereits beschrieben, calciniert (bevorzugt im Inertgasstrom) werden (oft wird hier auf eine Vorzersetzung an Luft verzichtet) werden. Die Verwendung von wässrigen Nitrat- und/oder Halogenidisungen von Elementen M³ und/oder die Verwendung von wässrigen Lösungen in denen die Elemente M³ mit organischen Verbindungen (z.B. Acetate oder Acetylacetone) komplexiert vorliegen ist für diese Herstellvariante besonders vorteilhaft.

Die durch erfindungsgemäßes Waschen erhältlichen Multimetallocide M können als solche [z.B. als Pulver oder nach Tablettieren des Pulvers (häufig unter Zusatz von 0,5 bis 2 Gew.-% an feinteiligem Graphit) und nachfolgendem Versplitten zu Splitt zerkleinert] oder auch zu Formkörpern geformt als Katalysatoren für heterogen katalysierte Gasphasenpartialoxidationen und/oder -ammonoxidationen von gesättigten und/oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen eingesetzt werden. Dabei kann das Katalysatortbett ein Festbett, ein Wanderbett oder ein Wirbelbett sein.

Die Formung zu Formkörpern kann z.B. durch Aufbringen auf einen Trägerkörper erfolgen, wie es z.B. in der DE-A 10118814 bzw. 25 PCT/EP/02/04073 bzw. DE-A 10051419 beschrieben wird.

Die dabei für die erfindungsgemäß erhältlichen Multimetall-oxidmassen M zu verwendenden Trägerkörper sind vorzugsweise chemisch inert. D.h., sie greifen in den Ablauf der partiellen katalytischen Gasphasenoxidation bzw. -ammonoxidation des Kohlenwasserstoffs (z.B. Propan und/oder Propen zu Acrylsäure), die durch die erfindungsgemäß erhältlichen Multimetallocidmassen M katalysiert wird, im wesentlichen nicht ein.

Als Material für die Trägerkörper kommen erfindungsgemäß insbesondere Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Silicate wie Ton, Kaolin, Steatit (bevorzugt mit geringem in Wasser löslichem Alkalihalt), Bims, Aluminiumsilicat und Magnesiumsilicat, Siliciumcarbid, Zirkondioxid und Thoriumdioxid in Betracht. Bevorzugt werden Träger mit minimalem bzw. verschwindendem Alkalihalt eingesetzt.

Die Oberfläche des Trägerkörpers kann sowohl glatt als auch rau sein. Mit Vorteil ist die Oberfläche des Trägerkörpers rauh, da eine erhöhte Oberflächenrauhigkeit in der Regel eine erhöhte Haftfestigkeit der aufgebrachten Aktivmassenschale bedingt.

14

Häufig liegt die Oberflächenrauhigkeit R_z des Trägerkörpers im Bereich von 5 bis 200 μm , oft im Bereich von 20 bis 100 μm (bestimmt gemäß DIN 4768 Blatt 1 mit einem "Hommel Tester für DIN-ISO Oberflächenmeßgrößen" der Fa. Hommelwerke, DE).

5 Ferner kann das Trägermaterial porös oder unporös sein. Zweckmäßigerweise ist das Trägermaterial unporös (Gesamtvolumen der Poren auf das Volumen des Trägerkörpers bezogen $\leq 1 \text{ Vol. -\%}$).

10 Die Dicke der auf den erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren befindlichen aktiven Oxidmassenschale liegt üblicherweise bei 10 bis 1000 μm . Sie kann aber auch 50 bis 700 μm , 100 bis 600 μm oder 150 bis 400 μm betragen. Mögliche Schalendicken sind auch 10 bis 500 μm , 100 bis 500 μm oder 150 bis 300 μm .

15 Prinzipiell kommen beliebige Geometrien der Trägerkörper in Betracht. Ihre Längstausdehnung beträgt in der Regel 1 bis 10 mm. Vorzugsweise werden jedoch Kugeln oder Zylinder, insbesondere Hohlzylinder, als Trägerkörper angewendet. Günstige Durchmesser für Trägerkugeln betragen 1,5 bis 4 mm. Werden Zylinder als Trägerkörper verwendet, so beträgt deren Länge vorzugsweise 2 bis 10 mm und ihr Außendurchmesser bevorzugt 4 bis 10 mm. Im Falle von Ringen liegt die Wanddicke darüber hinaus üblicherweise bei 1 bis 4 mm. Erfindungsgemäß geeignete ringförmige Trägerkörper können auch eine Länge von 3 bis 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke von 1 bis 2 mm aufweisen. Möglich ist aber auch eine Trägerringgeometrie von 7 mm x 3 mm x 4 mm oder von 5 mm x 3 mm x 2 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser).

30 Die Herstellung von Schalenkatalysatoren kann in einfachster Weise so erfolgen, dass man erfindungsgemäß erhältliche Oxidmassen M vorbildet, sie in eine feinteilige Form überführt und abschließend mit Hilfe eines flüssigen Bindemittels auf die Oberfläche des Trägerkörpers aufbringt. Dazu wird die Oberfläche des Trägerkörpers in einfachster Weise mit dem flüssigen Bindemittel befeuchtet und durch Inkontaktbringen mit feinteiliger aktiver Oxidmasse M eine Schicht der Aktivmasse auf der befeuchteten Oberfläche angeheftet. Abschließend wird der beschichtete Trägerkörper getrocknet. Selbstredend kann man zur Erzielung einer erhöhten Schichtdicke den Vorgang periodisch wiederholen. In diesem Fall wird der beschichtete Grundkörper zum neuen "Trägerkörper" etc..

45 Die Feinheit der auf die Oberfläche des Trägerkörpers aufzubringenden erfindungsgemäß erhältlichen katalytisch aktiven Oxidmasse M wird selbstredend an die gewünschte Schalendicke ange-

15

paßt. Für den Schalendickenbereich von 100 bis 500 μm eignen sich z. B. solche Aktivmassenpulver, von denen wenigstens 50 % der Gesamtzahl der Pulverpartikel ein Sieb der Maschenweite 1 bis 20 μm passieren und deren numerischer Anteil an Partikeln mit einer Längstausdehnung oberhalb von 50 μm weniger als 10 % beträgt. In der Regel entspricht die Verteilung der Längstausdehnungen der Pulverpartikel herstellungsbedingt einer Gaußverteilung. Häufig ist die Korngrößenverteilung wie folgt beschaffen:

10	D (μm)	1	1,5	2	3	4	6	8	12	16	24	32
	x	80,5	76,3	67,1	53,4	41,6	31,7	23	13,1	10,8	7,7	4
	y	19,5	23,7	32,9	46,6	58,4	68,3	77	86,9	89,2	92,3	96

15	D (μm)	48	64	96	128
	x	2,1	2	0	0
	y	97,9	98	100	100

20 Dabei sind:

D = Durchmesser des Korns,

x = der prozentuale Anteil der Körner, deren Durchmesser $\geq D$ ist;

und

25 y = der prozentuale Anteil der Körner, deren Durchmesser $< D$ ist.

Für eine Durchführung des beschriebenen Beschichtungsverfahrens im technischen Maßstab empfiehlt sich z. B. die Anwendung des in der DE-A 2909671, sowie der in der DE-A 10051419 offenbarten Verfahrensprinzips. D.h., die zu beschichtenden Trägerkörper werden in einem vorzugsweise geneigten (der Neigungswinkel beträgt in der Regel $\geq 0^\circ$ und $\leq 90^\circ$, meist $\geq 30^\circ$ und $\leq 90^\circ$; der Neigungswinkel ist der Winkel der Drehbehältermittellachse gegen die Horizontale) rotierenden Drehbehälter (z. B. Drehteller oder Dragiertrommel) vorgelegt. Der rotierende Drehbehälter führt die z. B. kugelförmigen oder zylindrischen Trägerkörper unter zwei in bestimmtem Abstand aufeinanderfolgend angeordneten Dosievorrichtungen hindurch. Die erste der beiden Dosievorrichtungen entspricht zweckmäßig einer Düse (z.B. eine mit Druckluft betriebene Zerstäuberdüse), durch die die im rotierenden Drehteller rollenden Trägerkörper mit dem flüssigen Bindemittel besprührt und kontrolliert befeuchtet werden. Die zweite Dosievorrichtung befindet sich außerhalb des Zerstäubungskegels des eingespritzten flüssigen Bindemittels und dient dazu, die feinteilige oxidische Aktivmasse M zuzuführen (z.B. über eine Schüttelrinne oder eine Pulverschnecke). Die kontrolliert befeuchteten Trägerkugeln nehmen das zugeführte Aktivmassenpulver auf, das sich durch die rollen

16

lende Bewegung auf der äusseren Oberfläche des z. B. zylindrischen oder kugelförmigen Trägerkörpers zu einer zusammenhängenden Schale verdichtet.

5 Bei Bedarf durchläuft der so grundbeschichtete Trägerkörper im Verlauf der darauffolgenden Umdrehung wiederum die Sprühdüsen, wird dabei kontrolliert befeuchtet, um im Verlauf der Weiterbewegung eine weitere Schicht feinteiliger oxidischer Aktivmasse aufnehmen zu können usw. (eine Zwischentrocknung ist in der Regel nicht erforderlich). Feinteilige oxidische Aktivmasse M und flüssiges Bindemittel werden dabei in der Regel kontinuierlich und simultan zugeführt.

Die Entfernung des flüssigen Bindemittels kann nach beendeter Beschichtung z. B. durch Einwirkung von heißen Gasen, wie N₂ oder Luft, erfolgen. Bemerkenswerterweise bewirkt das beschriebene Beschichtungsverfahren sowohl eine voll befriedigende Haftung der aufeinanderfolgenden Schichten aneinander, als auch der Grundschicht auf der Oberfläche des Trägerkörpers.

20 Wesentlich für die vorstehend beschriebene Beschichtungsweise ist, dass die Befeuchtung der zu beschichtenden Oberfläche des Trägerkörpers in kontrollierter Weise vorgenommen wird. Kurz ausgedrückt heißt dies, dass man die Trägeroberfläche zweckmäßig so befeuchtet, dass diese zwar flüssiges Bindemittel adsorbiert aufweist, aber auf der Trägeroberfläche keine Flüssigphase als solche visuell in Erscheinung tritt. Ist die Trägerkörperoberfläche zu feucht, agglomeriert die feinteilige katalytisch aktive Oxidmasse zu getrennten Agglomeraten, anstatt auf die Oberfläche aufzuziehen. Detaillierte Angaben hierzu finden sich in der DE-A 2909671 und in der DE-A 10051419.

Die vorerwähnte abschließende Entfernung des verwendeten flüssigen Bindemittels kann in kontrollierter Weise z. B. durch Verdampfen und/oder Sublimieren vorgenommen werden. Im einfachsten Fall kann dies durch Einwirkung heißer Gase entsprechender Temperatur (häufig 50 bis 300, häufig 150°C) erfolgen. Durch Einwirkung heißer Gase kann aber auch nur eine Vortrocknung bewirkt werden. Die Endtrocknung kann dann beispielsweise in einem Trockenofen beliebiger Art (z. B. Bandtrockner) oder im Reaktor erfolgen. Die einwirkende Temperatur sollte dabei nicht oberhalb der zur Herstellung der oxidischen Aktivmasse angewandten Calcinationstemperatur liegen. Selbstverständlich kann die Trocknung auch ausschließlich in einem Trockenofen durchgeführt werden.

17

Als Bindemittel für den Beschichtungsprozeß können unabhängig von der Art und der Geometrie des Trägerkörpers verwendet werden: Wasser, einwertige Alkohole wie Ethanol, Methanol, Propanol und Butanol, mehrwertige Alkohole wie Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 5 1,6-Hexandiol oder Glycerin, ein- oder mehrwertige organische Carbonsäuren wie Propionsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Glutarsäure oder Maleinsäure, Aminoalkohole wie Ethanolamin oder Diethanolamin sowie ein- oder mehrwertige organische Amide wie Formamid. 10 Günstige Bindemittel sind auch Lösungen, bestehend aus 20 bis 90 Gew.-% Wasser und 10 bis 80 Gew.-% einer in Wasser gelösten organischen Verbindung, deren Siedepunkt oder Sublimationstemperatur bei Normaldruck (1 atm) $> 100^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $> 150^{\circ}\text{C}$, beträgt. Mit Vorteil wird die organische Verbindung aus der vorstehenden Auflistung möglicher organischer Bindemittel ausgewählt. Vorzugs- 15 weise beträgt der organische Anteil an vorgenannten wässrigen Bindemittellösungen 10 bis 50 und besonders bevorzugt 20 bis 30 Gew.-%. Als organische Komponenten kommen dabei auch Monosaccharide und Oligosaccharide wie Glucose, Fructose, Saccharose oder Lactose sowie Polyethylenoxide und Polyacrylate in Betracht.

20

Selbstredend kann die Formgebung von erfindungsgemäß erhältlichen Multimetallocidmassen M auch durch Extrusion und/oder Tablettierung sowohl von feinteiliger erfindungsgemäß erhältlicher Multimetallocidmasse M erfolgen.

25

Als Geometrien kommen dabei sowohl Kugeln, Vollzyylinder und Hohlzyliner (Ringe) in Betracht. Die Längstausdehnung der vorgenannten Geometrien beträgt dabei in der Regel 1 bis 10 mm. Im Fall von Zylindern beträgt deren Länge vorzugsweise 2 bis 10 mm und

30 ihr Außendurchmesser bevorzugt 4 bis 10 mm. Im Fall von Ringen liegt die Wanddicke darüber hinaus üblicherweise bei 1 bis 4 mm. Erfindungsgemäß geeignete ringförmige Vollkatalysatoren können auch eine Länge von 3 bis 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke von 1 bis 2 mm aufweisen. Möglich ist 35 aber auch eine Vollkatalysatorringgeometrie von 7 mm x 3 mm x 4 mm oder von 5 mm x 3 mm x 2 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser).

Selbstredend kommen für die Geometrie der als Katalysatoren zu 40 verwendenden erfindungsgemäß erhältlichen Multimetallocidaktivitätsmassen M auch all jene der DE-A 10101695 in Betracht.

Die Definition der Intensität eines Beugungsreflexes im Röntgen- 45 diffraktogramm bezieht sich in dieser Schrift, wie bereits gesagt, auf die in der DE-A 19835247, sowie die in der DE-A 10051419 und DE-A 10046672 niedergelegte Definition.

18

D.h., bezeichnet A¹ den Scheitelpunkt eines Reflexes 1 und bezeichnet B¹ in der Linie des Röntgendiffraktogramms bei Betrachtung entlang der zur 2θ-Achse senkrecht stehenden Intensitätsachse das nächstliegende ausgeprägte Minimum (Reflexschultern ausweidende Minima bleiben unberücksichtigt) links vom Scheitelpunkt A¹ und B² in entsprechender Weise das nächstliegende ausgeprägte Minimum rechts vom Scheitelpunkt A¹ und bezeichnet C¹ den Punkt, an dem eine vom Scheitelpunkt A¹ senkrecht zur 2θ-Achse gezogene Gerade eine die Punkte B¹ und B² verbindende Gerade schneidet, dann ist die Intensität des Reflexes 1 die Länge des Geradenabschnitts A¹C¹, der sich vom Scheitelpunkt A¹ zum Punkt C¹ erstreckt. Der Ausdruck Minimum bedeutet dabei einen Punkt, an dem der Steigungsgradient einer an die Kurve in einem Basisbereich des Reflexes 1 angelegten Tangente von einem negativen Wert auf einen positiven Wert übergeht, oder einen Punkt, an dem der Steigungsgradient gegen Null geht, wobei für die Festlegung des Steigungsgradienten die Koordinaten der 2θ Achse und der Intensitätsachse herangezogen werden.

Die Halbwertsbreite ist in dieser Schrift in entsprechender Weise die Länge des Geradenabschnitts, der sich zwischen den beiden Schnittpunkten H¹ und H² ergibt, wenn man in der Mitte des Geradenabschnitts A¹C¹ eine Parallele zur 2θ-Achse zieht, wobei H¹, H² den jeweils ersten Schnittpunkt dieser Parallelen mit der wie vorstehend definierten Linie des Röntgendiffraktogramms links und rechts von A¹ meinen.

Eine beispielhafte Durchführung der Bestimmung von Halbwertsbreite und Intensität zeigt auch die Figur 6 in der
30 DE-A 10046672.

Selbstredend können die erfindungsgemäß erhältlichen Multimetall-oxiddmassen M auch in mit feinteiligen, z.B. kolloidalen, Materialien, wie Siliciumdioxid, Titandioxid, Aluminiumoxid, Zirkonoxid, 35 Nioboxid, verdünnter Form als katalytische Aktivmassen eingesetzt werden.

Das Verdünnungsmassenverhältnis kann dabei bis zu 9 (Verdünner): 1 (Aktivmasse) betragen. D.h., mögliche Verdünnungsmassenverhältnisse betragen z.B. 6 (Verdünner): 1 (Aktivmasse) und 3 40 (Verdünner): 1 (Aktivmasse). Die Einarbeitung der Verdünner kann vor und/oder nach der Calcination im Rahmen der Herstellung der erfindungsgemäß zu waschenden Multimetalloxidmasse M, in der Re gel sogar vor der Trocknung erfolgen.

19

Erfolgt die Einarbeitung vor der Trocknung bzw. vor der Calcination, muß der Verdünner so gewählt werden, dass er im fluiden Medium bzw. bei der Calcination im wesentlichen erhalten bleibt. Dies ist z.B. im Fall von bei entsprechend hohen Temperaturen gebrannten Oxiden in der Regel gegeben.

5

Die erfundungsgemäß erhältlichen Multimetallocidmassen M eignen sich, wie bereits gesagt, als solche oder in wie eben beschrieben verdünnter Form als Aktivmassen für heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidationen (einschließlich Oxidehydrierungen) 10 und/oder -ammonoxidationen von gesättigten und/oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Solche gesättigten und/oder ungesättigten Kohlenwasserstoffe sind 15 insbesondere Ethan, Ethylen, Propan, Propylen, n-Butan, iso-Butan und Butene wie z.B. 2-Buten und iso-Buten. Zielprodukte sind dabei vor allem Acrolein, Acrylsäure, Methacrolein, Methacrylsäure, Acrylnitril und Methacrylnitril. Sie eignen sich aber auch für die heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation und/oder 20 -ammonoxidation von Verbindungen wie Acrolein und Methacrolein.

20

Aber auch Ethylen, Propylen und Essigsäure können Zielprodukt sein.

25 Unter einer vollständigen Oxidation des Kohlenwasserstoffs wird in dieser Schrift verstanden, dass der im Kohlenwasserstoff insgesamt enthaltene Kohlenstoff in Oxide des Kohlenstoffs (CO , CO_2) umgewandelt wird.

30

Alle davon verschiedenen Umsetzungen des Kohlenwasserstoffs unter reaktiver Einwirkung von molekularem Sauerstoff werden in dieser Schrift mit dem Begriff der Partialoxidation subsummiert. Die zusätzliche reaktive Einwirkung von Ammoniak kennzeichnet die partielle Ammonoxidation.

35

Bevorzugt eignen sich die in dieser Schrift niedergelegten erfundungsgemäß erhältlichen Multimetallocidmassen M als katalytische Aktivmassen für die Umsetzung von Propan zu Acrolein und/oder Acrylsäure, von Propan zu Acrylsäure und/oder Acrylnitril, von Propylen zu Acrolein und/oder Acrylsäure, von Propylen zu Acrylnitril, von iso-Butan zu Methacrolein und/oder Methacrylsäure, von iso-Butan zu Methacrylsäure und/oder Methacrylnitril, von Ethan zu Ethylen, von Ethan zu Essigsäure und von Ethylen zu 40 Essigsäure.

45

20

Die Durchführung solcher partiellen Oxidationen und/oder Ammonoxidationen (durch in an sich bekannter Weise zu steuernde Wahl des Gehaltes an Ammoniak im Reaktionsgasgemisch kann die Reaktion im wesentlichen ausschließlich als partielle Oxidation, oder aus-
5 schließlich als partielle Ammonoxidation, oder als Überlagerung beider Reaktionen gestaltet werden; vgl. z.B. WO 98/22421) ist an sich bekannt und kann in völlig entsprechender Weise durchgeführt werden.

10 Wird als Kohlenwasserstoff Roh-Propan oder Roh-Propylen eingesetzt, ist dieses bevorzugt wie in der DE-A 10246119 bzw. DE-A 10118814 bzw. PCT/EP/02/04073 beschrieben zusammengesetzt. Ebenso wird bevorzugt wie dort beschrieben verfahren.

15 Eine mit erfundungsgemäß erhältlichen Multimetallocid-M-aktivmasse-Katalysatoren durchzuführende partielle Oxidation von Propan zu Acrylsäure kann z.B. wie in der EP-A 608838, der WO 0029106, der JP-A 10-36311, der EP-A 1193240 und der EP-A 1192987 beschrieben durchgeführt werden.

20 Als Quelle für den benötigten molekularen Sauerstoff kann z.B. Luft, mit Sauerstoff angereicherte oder an Sauerstoff entreicherte Luft oder reiner Sauerstoff verwendet werden.

25 Ein solches Verfahren ist auch dann vorteilhaft, wenn das Reaktionsgasausgangsgemisch kein Edelgas, insbesondere kein Helium, als inertes Verdünnungsgas enthält. Im übrigen kann das Reaktionsgasausgangsgemisch neben Propan und molekularem Sauerstoff selbstredend neutrale Verdünnungsgase wie z.B. N₂, CO und CO₂ umfassen. Wasserdampf als Reaktionsgasgemischbestandteil ist erfundungsgemäß vorteilhaft.

D.h., das Reaktionsgasausgangsgemisch, mit dem die erfundungsgemäß erhältliche Multimetallocidaktivmasse M bei Reaktionstemperaturen von z.B. 200 bis 550°C oder von 230 bis 480°C bzw. 300 bis 440°C 35 und Drücken von 1 bis 10 bar, bzw. 2 bis 5 bar zu belasten ist, kann z.B. nachfolgende Zusammensetzung aufweisen:

40 1 bis 15, vorzugsweise 1 bis 7 Vol.-% Propan,
 44 bis 99 Vol.-% Luft und
 0 bis 55 Vol.-% Wasserdampf.

Bevorzugt sind Wasserdampf enthaltende Reaktionsgasausgangsgemische.

45

21

Als andere mögliche Zusammensetzungen des Reaktionsgasausgangs-gemisches kommen in Betracht:

70 bis 95 Vol.-% Propan,
5 5 bis 30 Vol.-% molekularer Sauerstoff und
0 bis 25 Vol.-% Wasserdampf.

Selbstredend wird bei einem solchen Verfahren ein Produktgas-gemisch erhalten, das nicht ausschließlich aus Acrylsäure be-stehst. Vielmehr enthält das Produktgasgemisch neben nicht umge-setztem Propan Nebenkomponenten wie Propen, Acrolein, CO₂, CO, H₂O, Essigsäure, Propionsäure etc., von denen die Acrylsäure abge-trennt werden muß.

15 Dies kann so erfolgen, wie es von der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure bekannt ist.

D.h., aus dem Produktgasgemisch kann die enthaltene Acrylsäure durch Absorption mit Wasser oder durch die Absorption mit einem hochsiedenden inerten hydrophoben organischen Lösungsmittel (z.B. 20 einem Gemisch aus Diphenylether und Diphenyl das gegebenenfalls noch Zusätze wie Dimethylphthalat enthalten kann) aufgenommen werden. Das dabei resultierende Gemisch aus Absorbens und Acrylsäure kann anschließend in an sich bekannter Weise rektifizativ, 25 extraktiv und/oder kristallisativ bis zur Reinacrylsäure aufgearbeitet werden. Alternativ kann die Grundabtrennung der Acrylsäure aus dem Produktgasgemisch auch durch fraktionierende Kondensation erfolgen, wie es z.B. in der DE-A 19 924 532 beschrieben ist.

30 Das dabei resultierende wässrige Acrylsäurekondensat kann dann z.B. durch fraktionierende Kristallisation (z.B. Suspensions-kristallisation und/oder Schichtkristallisation) weitergereinigt werden.

35 Das bei der Grundabtrennung der Acrylsäure verbleibende Restgas-gemisch enthält insbesondere nicht umgesetztes Propan, welches vorzugsweise in die Gasphasenoxidation rückgeführt wird. Es kann dazu aus dem Restgasgemisch z.B. durch fraktionierende Druckrek-tifikation teil- oder vollabgetrennt und anschließend in die Gas-40 phasenoxidation rückgeführt werden. Günstiger ist es jedoch, das Restgas in einer Extraktionsvorrichtung mit einem hydrophoben or-ganischen Lösungsmittel in Kontakt zu bringen (z.B. durch selbiges durchleiten), das das Propan bevorzugt zu absorbieren vermag.

22

Durch nachfolgende Desorption und/oder Stripping mit Luft kann das absorbierte Propan wieder freigesetzt und in das erfindungsgemäße Verfahren rückgeführt werden. Auf diese Weise sind wirtschaftliche Gesamtpropanumsätze erzielbar. Als Nebenkomponente gebildetes Propen wird dabei, ebenso wie bei anderen Abtrennverfahren, in der Regel vom Propan nicht oder nicht vollständig abgetrennt und mit diesem im Kreis geführt. Dies gilt so auch im Fall von anderen homologen gesättigten und olefinischen Kohlenwasserstoffen. Vor allem gilt es ganz generell für mit erfundungsgemäß erhältlichen Multimetallocidmassen M heterogen katalisierte partielle Oxidationen und/oder -ammonoxidationen von gesättigten Kohlenwasserstoffen.

Dabei macht es sich vorteilhaft bemerkbar, daß die erfundungsgemäß erhältlichen Multimetallocidmassen M auch die partielle Oxidation und/oder -ammonoxidation des homologen olefinischen Kohlenwasserstoffs zum selben Zielprodukt heterogen zu katalysieren vermögen.

20 So kann mit den erfundungsgemäß erhältlichen Multimetallocidmassen M als Aktivmassen Acrylsäure durch heterogen katalisierte partielle Gasphasenoxidation von Propen mit molekularem Sauerstoff wie in der DE-A 10118814 bzw. PCT/EP/02/04073 oder der JP-A 7-53448 beschrieben hergestellt werden.

25 D.h., eine einzige Reaktionszone A ist für die Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens ausreichend. In dieser Reaktionszone befinden sich als katalytisch aktive Massen ausschließlich erfundungsgemäß erhältliche Multimetallocidmasse-M-Katalysatoren.

30 Dies ist ungewöhnlich, verläuft die heterogen katalisierte Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure doch ganz allgemein in zwei zeitlich aufeinanderfolgenden Schritten. Im ersten Schritt wird üblicherweise Propen im wesentlichen zu Acrolein oxidiert 35 und im zweiten Schritt wird üblicherweise im ersten Schritt gebildetes Acrolein zu Acrylsäure oxidiert.

Konventionelle Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure setzen daher üblicherweise für jeden der beiden vorgenannten Oxidationsschritte einen speziellen, auf den Oxidationsschritt maßgeschneiderten, Katalysatortyp ein.

D.h., die konventionellen Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure arbeiten im Unterschied zum erfundungsgemäßen Verfahren mit zwei Reaktionszonen.

Selbstredend kann sich beim mit erfundungsgemäß erhältlichen Multimetallocidmassen M katalysierten Verfahren der Propenpartialoxidation in der einen Reaktionszone A nur ein oder aber auch mehr als ein erfundungsgemäß erhältlicher Multimetallocidmasse-M 5 Katalysator befinden. Natürlich können diese erfundungsgemäß erhältlichen Katalysatoren mit Inertmaterial verdünnt sein, wie es in dieser Schrift beispielsweise auch als Trägermaterial empfohlen wurde.

10 Längs der einen Reaktionszone A kann beim mit erfundungsgemäß erhältlichen Multimetallocidmassen M katalysierten Verfahren der Propenpartialoxidation nur eine oder aber auch eine sich längs der Reaktionszone A ändernde Temperatur eines Wärmeträgers zur Temperierung der Reaktionszone A herrschen. Diese Temperatur-
15 Änderung kann zunehmend oder abnehmend sein.

Wird ein solches Verfahren der Propenpartialoxidation als Festbettoxidation ausgeführt, erfolgt die Durchführung in zweckmäßig-
ger Weise in einem Rohrbündelreaktor, dessen Kontaktrohre mit dem
20 Katalysator beschickt sind. Um die Kontaktrohre wird im Normalfall als Wärmeträger eine Flüssigkeit, in der Regel ein Salzbad geführt.

Mehrere Temperaturzonen längs der Reaktionszone A können dann in
25 einfacher Weise dadurch realisiert werden, daß längs der Kontaktrohre abschnittsweise mehr als ein Salzbad um die Kontaktrohre geführt wird.

Das Reaktionsgasgemisch wird in den Kontaktrohren über den Reak-
30 tor betrachtet entweder im Gleichstrom oder im Gegenstrom zum Salzbad geführt. Das Salzbad selbst kann relativ zu den Kontaktrohren eine reine Parallelströmung ausführen. Selbstver-
ständlich kann dieser aber auch eine Querströmung überlagert sein. Insgesamt kann das Salzbad um die Kontaktrohre auch eine
35 mäanderförmige Strömung ausführen, die nur über den Reaktor betrachtet im Gleich- oder im Gegenstrom zum Reaktionsgasgemisch geführt ist.

Die Reaktionstemperatur kann beim erfundungsgemäßen Verfahren der
40 Propenpartialoxidation der Propenpartialoxidation längs der gesamten Reaktionszone A 200° bis 500°C betragen. Üblicherweise wird sie 250 bis 450°C betragen. Bevorzugt wird die Reaktionstemperatur 330 bis 420°C, besonders bevorzugt 350 bis 400°C betragen.

45 Der Arbeitsdruck kann beim mit erfundungsgemäß erhältlichen Multimetallocid-M-katalysatoren katalysierten Verfahren der Propen-
partialoxidation sowohl 1 bar, weniger als 1 bar oder mehr als

24

1 bar betragen. Erfindungsgemäß typische Arbeitsdrücke sind 1,5 bis 10 bar, häufig 1,5 bis 5 bar.

An das für dieses Verfahren der Propenpartialoxidation zu verwenden dende Propen werden keine besonders hohen Ansprüche im Bezug auf seine Reinheit gestellt.

Als Propen kann für ein solches Verfahren, wie bereits gesagt und wie für alle ein- oder zweistufigen Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein und/oder Acrylsäure ganz generell, z.B. Propen (auch Roh-Propen genannt) der nachfolgenden beiden Spezifikationen völlig problemlos verwendet werden:

15 a) Polymer grade Propylen:

	$\geq 99,6$ gew.-%	Propen,
	$\leq 0,4$ gew.-%	Propan,
	≤ 300 gew.ppm	Ethan und/oder Methan,
20	≤ 5 gew.ppm	C ₄ -Kohlenwasserstoffe,
	≤ 1 gew.ppm	Acethylen,
	≤ 7 gew.ppm	Ethylen,
	≤ 5 gew.ppm	Wasser,
25	≤ 2 gew.ppm	O ₂ ,
	≤ 2 gew.ppm	Schwefel enthaltende Verbindungen (berechnet als Schwefel),
	≤ 1 gew.ppm	Chlor enthaltende Verbindungen (berechnet als Chlor),
30	≤ 5 gew.ppm	CO ₂ ,
	≤ 5 gew.ppm	CO,
	≤ 10 gew.ppm	Cyclopropan,
	≤ 5 gew.ppm	Propadien und/oder Propin,
35	≤ 10 gew.ppm	C ₅ -Kohlenwasserstoffe und
	≤ 10 gew.ppm	Carbonylgruppen enthaltende Verbindungen (berechnet als Ni(CO) ₄).

b) Chemical grade Propylen:

40	≥ 94 gew.-%	Propen,
	≤ 6 gew.-%	Propan,
	$\leq 0,2$ gew.-%	Methan und/oder Ethan,
	≤ 5 gew.ppm	Ethylen,
45	≤ 1 gew.ppm	Acethylen,
	≤ 20 gew.ppm	Propadien und/oder Propin,
	≤ 100 gew.ppm	Cyclopropan,

≤ 50 gew.ppm	Buten,
≤ 50 gew.ppm	Butadien,
≤ 200 gew.ppm	C ₄ -Kohlenwasserstoffe,
≤ 10 gew.ppm	C _{≥5} -Kohlenwasserstoffe,
≤ 2 gew.ppm	Schwefel enthaltende Verbindungen (berechnet als Schwefel),
$\leq 0,1$ gew.ppm	Sulfide (berechnet als H ₂ S),
≤ 1 gew.ppm	Chlor enthaltende Verbindungen (berechnet als Chlor),
$\leq 0,1$ gew.ppm	Chloride (berechnet als Cl [⊖]) und
≤ 30 gew.ppm	Wasser.

15 Selbstverständlich können alle vorstehend genannten möglichen Be-
gleiter des Propens jeweils aber auch in der zwei- bis zehnfachen
der genannten individuellen Menge im Roh-Propen enthalten sein,
ohne die Verwendbarkeit des Roh-Propens für das beschriebene Ver-
fahren bzw. für die bekannten Verfahren der ein- oder zweistufigen
heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu
20 Acrolein und/oder Acrylsäure ganz generell, zu beeinträchtigen.

Dies gilt insbesondere dann, wenn es sich wie bei den gesättigten
Kohlenwasserstoffen, dem Wasserdampf, den Kohlenoxiden oder dem
molekularen Sauerstoff sowieso um Verbindungen handelt, die ent-
25 weder als inerte Verdünnungsgase oder als Reaktionspartner in er-
höhten Mengen bei den vorgenannten Verfahren am Reaktionsgesche-
hen teilnehmen. Normalerweise wird das Roh-Propen als solches mit
Kreisgas, Luft und/oder molekularem Sauerstoff und/oder verdünnter
30 Luft und/oder Inertgas vermischt für das beschriebene Verfah-
ren und alle sonstigen Verfahren der heterogen katalysierten Gas-
phasenoxidation von Propen zu Acrolein und/oder Acrylsäure einge-
setzt.

Als Propenquelle kommt für das beschriebene Verfahren aber auch
35 Propen in Betracht, das bis zu 40 % seines Gewichts Propan ent-
hält. Dabei kann dieses Propen zusätzlich noch von anderen, das
mit erfundungsgemäß erhältlichen Multimetallocidmas-
sen-M-katalysatoren katalysierte Verfahren im wesentlichen nicht
störenden, Begleitkomponenten begleitet werden.

40 Als Sauerstoffquelle kann für dieses Verfahren der Propenpartia-
loxidation sowohl reiner Sauerstoff als auch Luft oder mit Sauer-
stoff angereicherte bzw. abgereicherte Luft verwendet werden.

45 Neben molekularem Sauerstoff und Propen enthält ein für ein sol-
ches Verfahren zu verwendendes Reaktionsgasausgangsmisch-
ches noch wenigstens ein Verdünnungsgas. Als solches

26

kommen Stickstoff, Kohlenoxide, Edelgase und niedere Kohlenwasserstoffe wie Methan, Ethan und Propan in Betracht (höhere, z.B. C₄-Kohlenwasserstoffe sollten gemieden werden). Häufig wird auch Wasserdampf als Verdünnungsgas verwendet. Vielfach bildet die Mischungen aus vorgenannten Gasen das Verdünnungsgas für das erfundungsgemäße Verfahren der partiellen Propenoxidation.

Vorteilhaft erfolgt die beschriebene heterogen katalysierte Partialoxidation des Propens im Beisein von Propan.

10

In typischer Weise ist das Reaktionsgasausgangsgemisch für ein Propenpartialoxidationsverfahren wie folgt zusammengesetzt (molare Verhältnisse):

15 Propen : Sauerstoff : H₂O : sonstige Verdünnungsgase
= 1 : (0,1 - 10) : (0 - 70) : (0 : 20).

Vorzugsweise beträgt das vorgenannte Verhältnis 1 : (1 - 5) : (1 - 40) : (0 - 10).

20

Wird Propan als Verdünnungsgas verwendet, kann dieses, wie beschrieben, beim beschriebenen Verfahren vorteilhaft teilweise ebenfalls zu Acrylsäure oxidiert werden.

25 Bevorzugt enthält das Reaktionsgasausgangsgemisch molekularen Stickstoff, CO, CO₂, Wasserdampf und Propan als Verdünnungsgas.

Das molare Verhältnis von Propan : Propen kann beim beschriebenen Verfahren folgende Werte annehmen: 0 bis 15, häufig 0 bis 10,

30 vielfach 0 bis 5, zweckmäßig 0,01 bis 3.

Die Belastung der Katalysatorbeschickung mit Propen kann beim beschriebenen Verfahren der partiellen Propenoxidation z.B. 40 bis 250 Nl/l·h betragen. Die Belastung mit Reaktionsgasausgangsgemisch liegt häufig im Bereich von 500 bis 15000 Nl/l·h, vielfach im Bereich 600 bis 10000 Nl/l·h, häufig 700 bis 5000 Nl/l·h.

Selbstredend wird beim beschriebenen Verfahren der Propenpartialoxidation zu Acrylsäure ein Produktgasgemisch erhalten, das nicht ausschließlich aus Acrylsäure besteht. Vielmehr enthält das Produktgasgemisch neben nicht umgesetztem Propen Nebenkomponenten wie Propan, Acrolein, CO₂, CO, H₂O, Essigsäure, Propionsäure etc., von denen die Acrylsäure abgetrennt werden muß.

27

Dies kann so erfolgen, wie es von der heterogen katalysierten zweistufigen (in zwei Reaktionszonen durchgeföhrten) Gasphasen-oxidation von Propen zu Acrylsäure allgemein bekannt ist.

5 D.h., aus dem Produktgasgemisch kann die enthaltene Acrylsäure durch Absorption mit Wasser oder durch die Absorption mit einem hochsiedenden inerten hydrophoben organischen Lösungsmittel (z.B. einem Gemisch aus Diphenylether und Diphenyl das gegebenenfalls noch Zusätze wie Dimethylphthalat enthalten kann) aufgenommen 10 werden. Das dabei resultierende Gemisch aus Absorbens und Acrylsäure kann anschließend in an sich bekannter Weise rektifikativ, extraktiv und/oder kristallisativ bis zur Reinacrylsäure aufgearbeitet werden. Alternativ kann die Grundabtrennung der Acrylsäure aus dem Produktgasgemisch auch durch fraktionierende Kondensation 15 erfolgen, wie es z.B. in der DE-A 19 924 532 beschrieben ist.

Das dabei resultierende wässrige Acrylsäurekondensat kann dann z.B. durch fraktionierte Kristallisation (z.B. Suspensions- 20 kristallisation und/oder Schichtkristallisation) weitergereinigt werden.

Das bei der Grundabtrennung der Acrylsäure verbleibende Restgasgemisch enthält insbesondere nicht umgesetztes Propen (und gegebenenfalls Propan). Dieses kann aus dem Restgasgemisch z.B. durch 25 fraktionierte Druckrektifikation abgetrennt und anschließend in die beschriebene Gasphasenpartialoxidation rückgeführt werden. Günstiger ist es jedoch, das Restgas in einer Extraktionsvorrichtung mit einem hydrophoben organischen Lösungsmittel in Kontakt zu bringen (z.B. durch selbiges durchleiten), das das Propen (und 30 gegebenenfalls Propan) bevorzugt zu absorbieren vermag.

Durch nachfolgende Desorption und/oder Stripping mit Luft kann das absorbierte Propen (und gegebenenfalls Propan) wieder freigesetzt und in das erfindungsgemäße Verfahren rückgeführt werden. 35 Auf diese Weise sind wirtschaftliche Gesamtpropenumsätze erzielbar. Wird Propen im Beisein von Propan partialoxidiert, werden Propen und Propan bevorzugt gemeinsam abgetrennt und rückgeführt.

In völlig entsprechender Weise lassen sich die erfindungsgemäß 40 erhältlichen Multimetallocide M als Katalysatoren für die Partialoxidation von iso-Butan und/oder iso-Buten zu Methacrylsäure einsetzen.

Ihre Verwendung für die Ammonoxidation von Propan und/oder Propen 45 kann z.B. wie in der EP-A 529853, der DE-A 2351151, der JP-A 6-166668 und der JP-A 7-232071 beschrieben erfolgen.

28

Ihre Verwendung für die Ammonoxidation von n-Butan und/oder n-Buten kann wie in der JP-A 6-211767 beschrieben erfolgen.

Ihre Verwendung für die Oxidehydrierung von Ethan zu Ethylen, 5 bzw. die Weiterreaktion zu Essigsäure, kann wie in der US-A 4250346 oder wie in der EP-B 261264 beschrieben erfolgen.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Multimetallocidmassen M können 10 ihre feinteiligen Massen vermengen, gegebenenfalls verpressen und calcinieren, oder als Schlämme (vorzugsweise wässrig) vermengen, calcinieren und calcinieren (z.B. wie es die EP-A 529853 für erfindungsgemäß zu waschende Multimetallocidmassen M mit d = 0 beschreibt). Bevorzugt wird wieder unter Inertgas calciniert.

15

Die dabei resultierenden Multimetallocidmassen (nachfolgend Gesamtmasse genannt) enthalten bevorzugt ≥ 50 Gew.-%, besonders bevorzugt ≥ 75 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt ≥ 90 Gew.-% bzw. ≥ 95 Gew.-% an erfindungsgemäß erhältlichen Multimetallocidmassen M und sind für die in dieser Schrift besprochenen Partialoxidationen und/oder -ammonoxidationen ebenfalls geeignet.

Bevorzugt enthalten auch die Gesamtmasse bei $2\Theta = 50,0 \pm 3,0^\circ$ keine Beugungsreflex-Scheitelpunktlage.

25

Enthält die Gesamtmasse bei $2\Theta = 50,0 \pm 0,3^\circ$ eine Beugungsreflex-Scheitelpunktlage, ist es günstig, wenn der Gewichtsanteil der erfindungsgemäß erhältlichen Multimetallocidmassen M ≥ 80 Gew.-%, oder ≥ 90 Gew.-%, oder ≥ 95 Gew.-% beträgt.

30

Die geometrische Formgebung erfolgt bei den Gesamtmasse in zweckmäßiger Weise wie für die erfindungsgemäß erhältlichen Multimetallocidmassen M beschrieben.

35

Die Vorteilhaftigkeit der erfindungsgemäß erhältlichen Multimetallocidmassen M basiert auf ihrer hervorragenden Zielproduktselektivität, und zwar sowohl bezüglich der in der Schrift genannten Partialoxidationen als auch Partialammoxidationen.

40

Zum Zweck der heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation von Propan zu Acrylsäure werden die erfindungsgemäß erhältlichen Multimetallocidmassen M und diese enthaltende Multimetallocidmassen bzw. Katalysatoren bevorzugt wie in der DE-A 10122027 beschrieben in Betrieb genommen.

45

Beispiele

A) Herstellung von Multimetallocidmassen-Schalenkatalysatoren

5 Vergleichsbeispiel (Herstellung eines Multimetallocidkatalysators mit einer Aktivmasse $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,28}\text{Te}_{0,11}\text{Nb}_{0,16}\text{O}_x$, die eine solche Multimetallocidmasse M ist, wie sie beim erfindungsgemäßen Verfahren zu waschen ist).

10 100 g Ammoniumheptamolybdat (81,5 Gew.-% MoO_3 , Fa. Starck/Goslar) wurden zusammen mit 9,4 g Tellursäure (99 Gew.-% H_6TeO_6 , Fa. Aldrich) bei 50°C in der genannten Reihenfolge in 423 ml Wasser gelöst, wobei eine Lösung 1 erhalten wurde.

15 In einem zweiten Behälter wurden ebenfalls bei 50°C 35,83 g Ammoniumnioboxalat (21,0 Gew.-% Nb, Fa. Starck/Goslar) zusammen mit 9,4 g der vorgenannten Tellursäure in der genannten Reihenfolge in 423 ml Wasser gelöst, wobei eine Lösung 2 erhalten wurde. Eine dritte Lösung wurde dadurch hergestellt, daß bei 50°C 41,1 g Vanadium-(IV)-oxysulfat (20,1 Gew.-% V, Fa. Aldrich) in 500 ml Wasser gelöst wurden, wobei eine Lösung 3 erhalten wurde. Unter Rühren wurde dann unter Beibehalt der 50°C die Lösung 2 innerhalb von 0,5 min. in die Lösung 1 eingerührt. In das dabei resultierende Gemisch wurde ebenfalls unter Beibehalt der 50°C innerhalb von 25 min. Lösung 3 eingerührt. Die dabei resultierende wässrige

20 Suspension wurde anschließend in einen Stahlautoklaven mit einem Innenvolumen von 2300 ml gefüllt und ohne Röhren im geschlossenen Autoklaven auf 175°C aufgeheizt (innerhalb von 60 min.). Nach einer ungerührten Verweilzeit von 48 h bei 175°C im Autoklaven wird der Autoklav durch sich selbst überlassen auf 25°C abgekühlt, 25 30 und der in der flüssigen Phase enthaltene Feststoff aus geöffnet und der in der flüssigen Phase enthaltene Feststoff aus der Lösung abfiltriert, mit 50 ml Wasser der Temperatur 25°C gewaschen und bei einer Temperatur von 40°C während 12 h getrocknet.

35 100 g des getrockneten Feststoffs, dessen Röntgendiffraktogramm Fig. 1 zeigt, wurden in einem Drehkugelofen gemäß Figur 2 (Quarzglaskugel mit 1 Liter Innenvolumen; 1 = Ofengehäuse, 2 = Drehkugel mit 1 Liter Innenvolumen; 1 = Ofengehäuse, 2 = Drehkugel mit 1 Liter Innenvolumen; 3 = beheizter Raum, 4 = Stickstoff-/Luftstrom) unter einem Luftstrom von 50 Nl/h innerhalb von 25 min. zunächst linear von 25°C auf 250°C aufgeheizt und diese Temperatur und der Luftstrom anschließend für 1 h aufrechterhalten. Unmittelbar daran anschließend wurde der Luftstrom durch einen Stickstoffstrom von 50 Nl/h ersetzt und innerhalb von 35 min. linear von 250°C auf 40 45 600°C aufgeheizt. Diese Temperatur und der Stickstoffstrom wurden dann während 2 h aufrechterhalten. Abschließend wurde unter Auf-

30

rechterhaltung des Stickstoffstromes der gesamte Drehkugelofen auf 25°C abgekühlt.

Es wurde ein schwarzes Pulver der Zusammensetzung
5 Mo_{1,0}V_{0,28}Te_{0,11}Nb_{0,16}O erhalten. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt die Figur 3.

Das Aktivmassenpulver wurde anschließend in einer Retsch-Mühle (Zentrifugalmühle, Typ ZM 100, Fa. Retsch, DE) gemahlen (Korn-10 Größe ≤ 0,12 mm).

38 g des nach Mahlung vorliegenden Pulvers wurde auf 150 g kugelförmige Trägerkörper mit einem Durchmesser von 2,2 bis 3,2 mm (R_z = 45 µm, Trägermaterial = Steatit der Fa. Ceramtec, DE, 15 Porengeamtvolume des Trägers ≤ 1 Vol.-% bezogen auf das Trägergesamtvolume) aufgebracht. Dazu wurde der Träger in eine Dragiertrommel mit 2 l Innenvolumen (Neigungswinkel der Trommelmittealachse gegen die Horizontale = 30°) vorgelegt. Die Trommel wurde mit 25 Umdrehungen je Minute in Rotation versetzt. 20 Über eine mit 300 Nl/h Druckluft betriebene Zerstäuberdüse wurden über 60 min. hinweg ca. 25 ml eines Gemisches aus Glycerin und Wasser (Gewichtsverhältnis Glycerin: Wasser = 1:3) auf den Träger gesprührt. Die Düse war dabei derart installiert, daß der Sprühkegel die in der Trommel durch Mitnahmbleche an den obersten Punkt 25 der geneigten Trommel beförderten Trägerkörper in der oberen Hälfte der Abrollstrecke benetzte. Das feinteilige Aktivmassenpulver wurde über eine Pulverschnecke in die Trommel eingetragen, wobei der Punkt der Pulverzugabe innerhalb der Abrollstrecke oder unterhalb des Sprühkegels lag. Durch die periodische Wiederholung von Benetzung und Pulveraufdosierung wurde 30 der grundbeschichtete Trägerkörper in der darauffolgenden Periode selbst zum Trägerkörper.

Nach Abschluß der Beschichtung wurde der beschichtete 35 Trägerkörper unter Luft während 16 h bei 150°C im Muffelofen getrocknet. Es resultierte ein Schalenkatalysator VB1 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil.

Beispiel (Herstellung eines Multimetallocidkatalysators mit einer 40 Aktivmasse Mo_{1,0}V_{0,22}Te_{0,09}Nb_{0,17}O_x, die eine erfindungsgemäß erhaltene Multimetallocidmasse M ist)

100 g an schwarzem Aktivmassenpulver Mo_{1,0}V_{0,28}Te_{0,11}Nb_{0,16}O_x gemäß des Vergleichsbeispiels wurden in 1000 ml einer 10 gew.-%igen 45 wäßrigen HNO₃-Lösung während 7 h bei 70°C unter Rückfluß gerührt. Der dabei verbliebene Feststoff wurde aus der resultierenden Aufschämmung abfiltriert und mit Wasser nitratfrei gewaschen. Der

31

dabei verbliebene Filterkuchen wurde 12 h unter Luft bei 110°C in einem Muffelofen getrocknet. Die resultierende trockene Aktivmasse hatte die Zusammensetzung $Mo_{1,0}V_{0,22}Te_{0,09}Nb_{0,17}O_x$. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt die Figur 4.

5

Sie wurde in gleicher Weise wie im Vergleichsbeispiel gemahlen und auf denselben Träger aufgebracht, so dass ein Schalenkatalysator B1 mit ebenfalls 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

10 B) Testung der in A) hergestellten Multimetallocxidmassen-Schalenkatalysatoren

Mit jeweils 35,0 g des jeweiligen Schalenkatalysators aus A) wurde ein aus Stahl gefertigter Rohrreaktor (Innendurchmesser: 15 8,5 mm, Länge: 140 cm, Wanddicke: 2,5 cm) beschickt (Katalysator- schüttlänge in allen Fällen ca. 53 cm). Vor der Katalysatorschüttung wurde eine Vorschüttung von 30 cm Steatitkugeln (Durchmesser: 2,2 bis 3,2 mm, Hersteller: Fa. Ceramtec) 20 und nach der Katalysatorschüttung auf der Restlänge des Rohrreaktors eine Nachschüttung derselben Steatitkugeln angebracht.

Mittels elektrisch beheizter Heizmatten wurde von außen die Außentemperatur des beschickten Reaktionsrohres auf der gesamten Länge auf 350°C eingestellt.

25

Dann wurde das Reaktionsrohr mit einem Reaktionsgasausgangsgemisch der molaren Zusammensetzung Propan: Luft: $H_2O = 1:15:14$ beschickt (die Eintrittsseite war auf der Seite der Nachschüttung). Die Verweilzeit (bezogen auf das Katalysatorschüttungsvolumen) wurde auf 2,4 sec. eingestellt. Der Eingangsdruck betrug 2 bar absolut.

Die Reaktionsrohrbeschickung wurde zunächst jeweils bei der vorgenannten Außentemperatur des beschickten Reaktionsrohres über einen Zeitraum von 24 h eingefahren, bevor diese Außen temperatur auf die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführte jeweilige Reaktionstemperatur erhöht wurde.

Die nachfolgende Tabelle zeigt in Abhängigkeit vom verwendeten Schalenkatalysator den bei dieser Außen temperatur T (°C) auf einmaligen Reaktionsrohrdurchgang bezogenen resultierenden Umsatz des Propans (U_{PAN}), sowie die dabei resultierende Selektivität der Acrylsäurebildung (S_{AcS} (mol-%)) und die Selektivität der Nebenproduktbildung an Propen (S_{PEN} (mol-%)). Zusätzlich zeigt die Tabelle das Intensitätsverhältnis R der auf dem Schalenkatalysator befindlichen Aktivmasse.

32

Tabelle

Beispiel	R	T [°C]	U _{PAN} (mol-%)	S _{ACS} (mol-%)	S _{PEN} (mol-%)
VB 1	0,66	390	15,42	49,23	19,55
B1	0,75	390	30,73	67,63	9,21

10

15

20

25

30

35

40

45

Verfahren zur Herstellung einer Multimetalloxidmasse

Zusammenfassung

5

Ein Verfahren zur Herstellung einer Multimetalloxidmasse, die die Elemente Mo, V sowie Te und/oder Sb, und wenigstens eines der Elemente Nb, Ti, W, Ta und Ce sowie gegebenenfalls Promotoren enthält und ein spezifisches Röntgendiffraktogramm aufweist, bei dem als ein letzter Verfahrensschritt mit sauren Flüssigkeiten gewaschen wird. Außerdem die Verwendung einer solchermaßen erhaltenlichen Multimetalloxidmasse als Katalysator für heterogen katalysierte Gasphasenpartialoxidationen und/oder -ammonoxidation von Kohlenwasserstoffen.

15

20

25

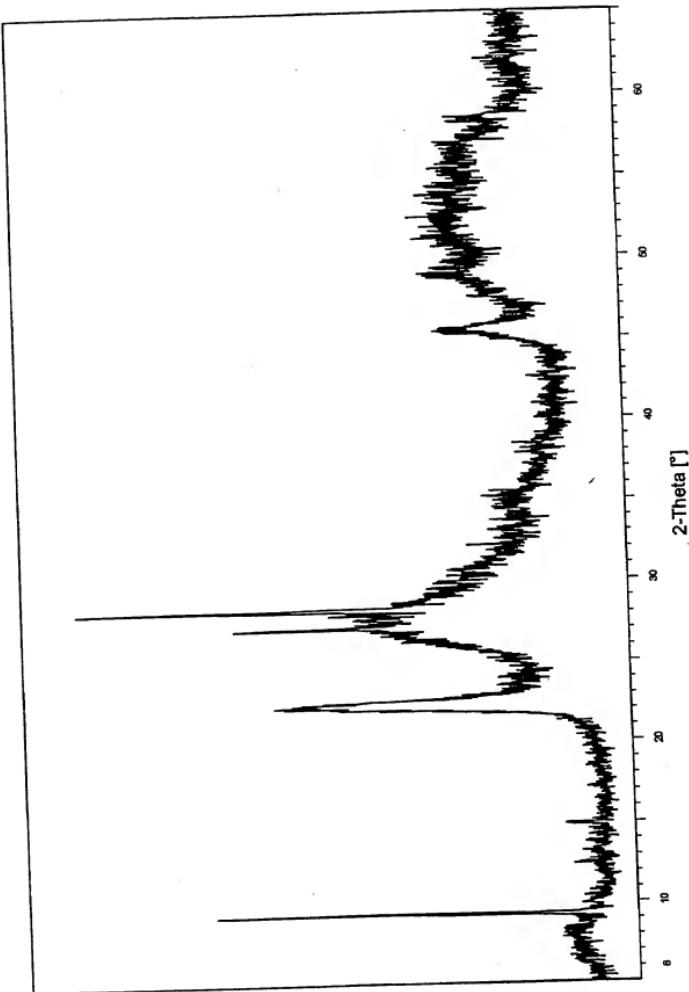
30

35

40

45

Fig. 1



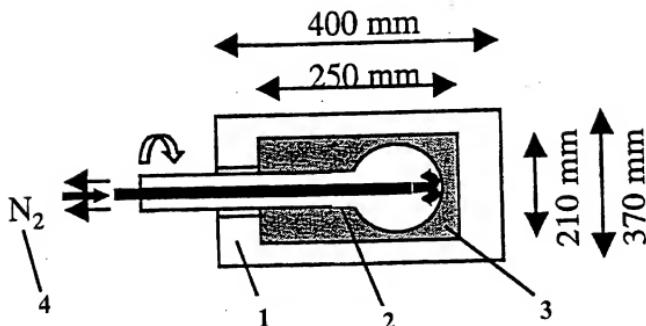


Fig. 2

Fig. 3

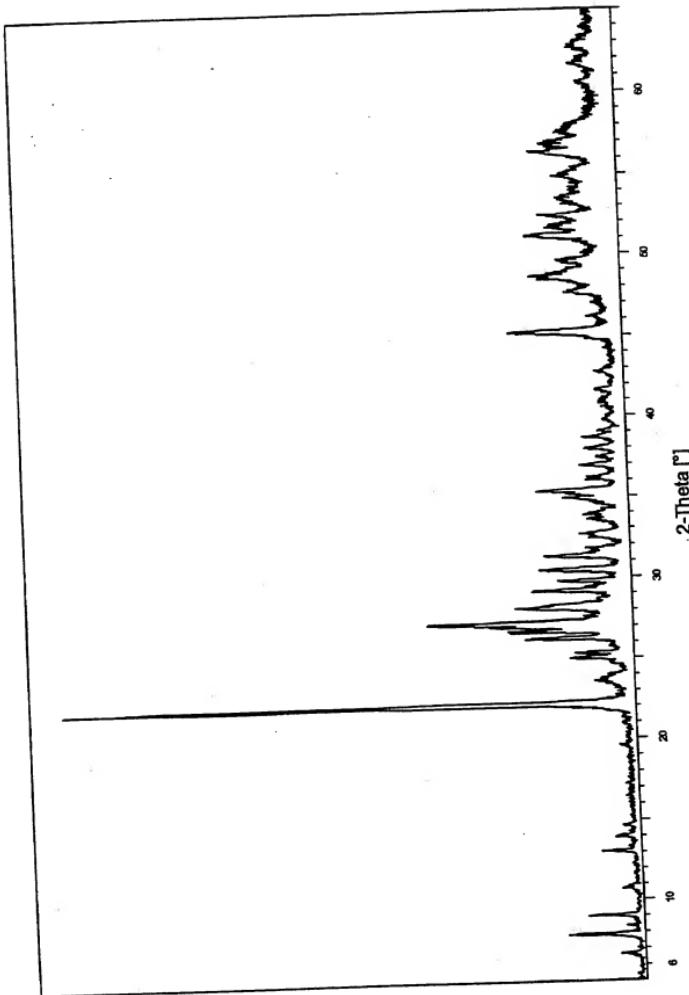


Fig. 4

